Chemische Reaktionen mit aktivem Stickstoff

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Hans-Georg Knoblauch
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G. m. b. H., Jena

267

Referenten: Professor Dr. E. Tiede
Professor Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 7

II. Chemische Reaktionen des aktiven Stickstoffs mit

1. Quecksilber 8
2. Amalgamen 14
3. Kalium-Natrium 17
4. Gallium 17
5. Phosphor 20

III. Zusammenfassung und Schluß 23

IV. Literaturverzeichnis 25

V. Anhang: Fortsetzung der Bibliographie über den aktiven Stickstoff 27

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0217

I. Einleitung.

Die bisher vorliegende, umfangreiche Literatur, die sich mit dem aktiven Stickstoff befaßt, läßt erkennen, daß in erster Linie physikalische Probleme den Untersuchungen zugrunde liegen. Das chemische Verhalten des elektrisch angeregten Stickstoffs dagegen ist nur wenig und dann meist nur in qualitativer Hinsicht bearbeitet worden, obwohl doch gerade die lange Lebensdauer der Stickstoffatome ihre Verwendung bei präparativ-chemischen Arbeiten verhältnismäßig leicht macht. Hier war es besonders die Tiedesche Schule, die vor allem die chemische Seite zunächst bei der präparativen Vorbereitung des elektrisch zu aktivierenden Stickstoffs pflegte und anschließend wesentliche Beiträge zur Klärung der chemischen Reaktionsweise des aktiven Stickstoffs lieferte.

E. Tiede und E. Domcke (1) konnten nachweisen, daß sorgfältig von allen Verunreinigungen, besonders von Sauerstoff befreiter Stickstoff das für ihn charakteristische Nachleuchten nicht zeigt. Gemeinsam mit seinem Schüler H. Tanneberger gelang dann E. Tiede die Feststellung, daß noch bei einem Gehalt von mehr als 50% Sauerstoff das Nachleuchten zu erhalten ist, wenn man nur die Druckbedingungen entsprechend variiert (2).

Um sich über den eigentlichen Träger der chemischen Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs Aufschluß zu verschaffen, studierten E. Tiede und H. Chomse (3) die Reaktionen mit Quecksilber und mit aktivem Wasserstoff und stellten eindeutig fest, daß sich nur der atomare Bestandteil des angeregten Stickstoffs bei chemischen Reaktionen betätigt. Auch für die Lumineszenzerregung an Phosphoren konnten sie die Stickstoffatome verantwortlich machen.

Schließlich untersuchten E. Tiede und E. Hey (4) die rekombinierende Wirkung des Elektrodenmaterials auf den aktiven Stickstoff in Zusammenhang mit der Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks in Abhängigkeit von eben diesem Elektrodenmaterial.

Bei allen diesen Arbeiten wurde in vorteilhafter Weise die von R. J. Strutt zuerst beobachtete Reaktionsfähigkeit kalten, lebhaft geschüttelten Quecksilbers mit aktivem Stickstoff benutzt. Aus der bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes gewonnenen Ammoniakmenge konnten quantitative Schlüsse auf die Atomkonzentration und Ausbeute gezogen werden. Nicht geklärt war bisher der Cha-

rakter der zwischen Quecksilber und aktivem Stickstoff (Stickstoffatomen) sich abspielenden Reaktion. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Quecksilber-Stickstoff-Verbindung war unbekannt. Ihre Ermittlung und die Übertragung der gewonnenen Erfahrung auf weitere chemische Reaktionen des aktiven Stickstoffs bildeten den Gegenstand für die vorliegende Experimentalarbeit.

II.

1. Die Reaktion mit Quecksilber.

Threlfall (5) beobachtete zuerst eine bei der Einwirkung von elektrischen Entladungen auf Stickstoff und Quecksilber entstehende bräunliche Verbindung, die bei schwachem Erwärmen dissoziierte, bei 200° C aber explosionsartig zerfiel. Franz Fischer und Schröter (6) erhielten bei ihren bekannten Versuchen mit flüssigem Stickstoff unter Verwendung eines Quecksilberdampf-Lichtbogens eine schwarze, äußerst explosive Substanz.

R. J. Strutt (jetzt Lord Rayleigh) war es, der als erster die Einwirkung von nachleuchtendem Stickstoff außerhalb der Entladung auf Quecksilberdampf und auf flüssiges, geschütteltes Quecksilber studierte und Nitridbildung annahm, da er bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Alkalien Ammoniak nachweisen konnte (7, 8). Die Aufnahme von Stickstoff im Quecksilberlichtbogen ist dann noch viel bearbeitet worden (9—15), wobei aber mehr die physikalische Seite, meist das bei der Reaktion auftretende Quecksilber-Bogenspektrum interessierte. Über die Zusammensetzung der entstehenden Verbindung hat keiner der erwähnten Forscher etwas ermittelt. Ein definiertes Quecksilbernitrid ist bisher nur auf chemischem Wege erhalten worden, und zwar stellte Franklin (16) das im trockenen Zustand ziemlich explosive Mercurinitrid Hg_3N_2 her, indem er Mercurijodid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak aufeinander einwirken ließ.

Die in Rede stehende Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und Quecksilber wurde nun in einer der von Tiede und Chomse (17) benutzten Apparatur ähnlichen Anordnung eingehend studiert. Es sei zunächst an Hand der Abbildung 1 der z. T. modifizierte apparative Aufbau in seinen wesentlichsten Teilen erläutert.

Der einer Bombe entnommene und bis auf eine geringe Sauerstoffmenge, die für das Auftreten der aktiven Modifikation Voraussetzung ist (1), von allen Verunreinigungen befreite Stickstoff ge-

langte durch einen mit Feilstrichen versehenen Hahn A, der in Verbindung mit einer Kapillare B die Strömungsgeschwindigkeit sehr gut zu regulieren erlaubte, in den zu evakuierenden Teil der Apparatur. Bei C war ein Manometer angeschlossen, D war das Entladungsrohr; dann folgte ein Rohr E mit zwei Außenbelegungen, deren eine am Minuspol der 110-V-Leitung lag und deren andere geerdet war, um die von einem gewissen Unterdruck an ent-

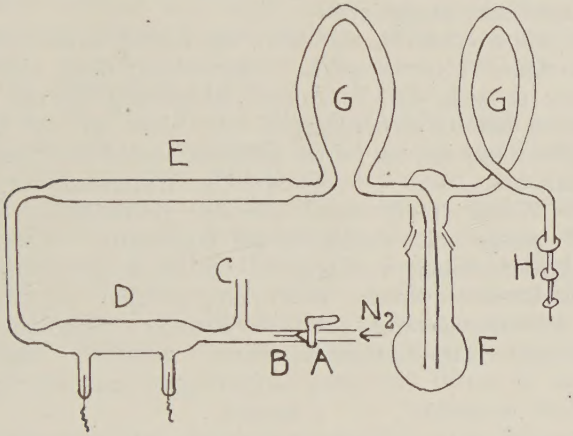

Abbildung 1.

stehenden Nebenentladungen völlig zurückzuhalten, und schließlich das mit einem Schliff einzusetzende Reaktionsgefäß F, das, nach der Reaktion abgenommen und mit passendem Kühler und Vorlage verbunden, zugleich als Destillierkolben bei der Ammoniakbestimmung diente. Zwei Glasrohrfedern G gaben dem Gefäß die zum Schütteln nötige Elastizität; H endlich war das aus zweistufiger Quecksilberpumpe, Ölpumpe und Hausvakuum bestehende Pumpenaggregat. Zur Aktivierung des Stickstoffs diente in der üblichen Weise eine kondensierte Entladung. Für alle Versuche wurde das reinste, im Handel befindliche Quecksilber verwendet.

Da nur das reine, blanke Metall mit aktivem Stickstoff reagierte, mußte ständig für die Erneuerung der schnell verschlammenden und sich mit einer Haut überziehenden Oberfläche Sorge

getragen werden, was durch eine von H. Chomse*) in seiner Dissertation (17) eingehend beschriebene Schütteleinrichtung geschah.

Nach ungefähr einer Stunde wurde das Nachleuchten des Stickstoffs, das beim Einsetzen des Schüttelns durch die Reaktion schlagartig und vollständig vernichtet wurde, in keiner Weise mehr beeinflußt, mit anderen Worten: es war nach dieser Zeit nicht mehr möglich, die schon ziemlich zäh gewordene Oberflächenschicht zu zerreißen, um das noch nicht umgesetzte Quecksilber freizulegen. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsprodukt analysiert.

Wie schon erwähnt, war über die Zusammensetzung der entstehenden Quecksilber-Stickstoff-Verbindung noch nichts bekannt, nur konnte es sich, da die Ammoniakbildung bei der Zersetzung mit Alkalien bereits sichergestellt war, nicht um ein Quecksilber-Azid, sondern nur um ein Nitrid handeln, wobei die Frage der Wertigkeit ungeklärt war. Die analytische Untersuchung geschah in folgender Weise: Nach erschöpfender Behandlung mit aktivem Stickstoff wurde nach Auffüllen der Apparatur mit Stickstoff das das Reaktionsprodukt enthaltende Gefäß abgenommen, das mit einer unbekannten Menge nicht umgesetzten Quecksilbers vermengte Reaktionsprodukt mit verdünnter Alkalilauge in einer geschlossenen Destillationsapparatur zersetzt, das gebildete Ammoniak in n/100 Salzsäure aufgefangen und auf diesem Wege titrimetrisch bestimmt.

Behandelt man Schwermetallnitride mit wässerigen Alkalien, erhält man bekanntlich Ammoniak und Metallhydroxyd, das meist schnell unter Wasserabspaltung in Oxyd übergeht. Bei dem vorliegenden Reaktionsprodukt mußte man also nach der Zersetzung mit der Gegenwart von Mercuri- bzw. Mercurooxyd neben viel überschüssigem, nicht umgesetztem Quecksilber rechnen. Solch ein Substanzgemisch ließ sich aber, wie einige Vorversuche an selbst zusammengestellten Mischungen zeigten, bei vorsichtigem Arbeiten mit Hilfe von Salzsäure trennen, wobei folgendermaßen verfahren wurde:

Wegen der großen Empfindlichkeit des Mercurooxyds gegen Wärme und Licht wurde das Reaktionsprodukt im Dunkeln bei Zimmertemperatur einige Tage lang der Einwirkung von verdünnter, etwa 1%iger Natronlauge überlassen; hierbei entstand aus dem Nitrid Ammoniak und Oxyd. Dann wurde zur Entfernung vor-

*) Ich danke auch an dieser Stelle Herrn Dr. H. Chomse für mannigfache Ratschläge und freundliche Unterstützung.

handenen Mercurioxyds mit gekühlter Salzsäure (5%ig) bei möglichst wenig indirektem Licht so lange ausgewaschen, bis im Filtrat kein Quecksilberchlorid mehr zu finden war; dabei konnten jedoch immer nur sehr geringe Mengen Quecksilberoxyd nachgewiesen werden. Nun wurde der Rückstand etwa 15 Minuten lang bei Tageslicht mit etwas Wasser zum Sieden erhitzt, um das etwa vorhandene, in Salzsäure unlösliche Mercurooxyd in Mercurioxyd und Quecksilber zu spalten. Bei der sich anschließenden Behandlung mit Salzsäure war Quecksilberchlorid immer in sicher nachweisbaren Mengen zu finden, womit die ursprüngliche Anwesenheit von Mercurooxyd und damit auch von einer Mercuro-Stickstoff-Verbindung bewiesen war, wie man es ja nach der bisherigen Kenntnis der Quecksilberchemie von einer Reaktion erwarten sollte, die bei Überschuß von Metall vor sich ging.

Es wurde also das Reaktionsprodukt mit Alkali zersetzt, das gebildete Ammoniak abdestilliert, in n/100 Salzsäure aufgefangen und titriert; das aus dem Mercurooxyd bei der Destillation entstandene Mercurioxyd wurde mit Salzsäure in Quecksilberchlorid übergeführt und als Sulfid bestimmt. Da diese Analyse wegen der Disproportionierung $Hg_2O = HgO + Hg$ nur die Hälfte des ursprünglich an der Reaktion beteiligten Quecksilbers erfaßte, mußten die errechneten Quecksilberwerte verdoppelt werden. Die Ergebnisse einiger Analysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	ccm HCl	mg N	mg HgS	mg Hg (verdopp.)	% N
1.	9,98	1,40	50,0	86,2	1,60
2.	5,14	0,72	28,3	48,8	1,45
3.	4,95	0,69	25,0	43,1	1,58

Ein Mercuronitrid hat aber einen Stickstoffgehalt von 2,27%. Da die Analysenmethoden durchaus zuverlässig und die erhaltenen Substanzmengen völlig ausreichend waren, konnte nur bei der Darstellung selbst irgendeine bisher übersehene Komplikation aufgetreten sein. Nach einigen Überlegungen und entsprechenden Versuchen konnte die wichtige Feststellung getroffen werden, daß ein geringer, dem aktiven Stickstoff zwangsläufig beigemengter Ozongehalt, der allen bisherigen Experimentatoren entgangen war, die Ursache der in der Analyse auftretenden Diskrepanz bildete. Für das Auftreten der aktiven Modifikation ist, wie schon erwähnt, ein

geringer Sauerstoffgehalt des Stickstoffs Voraussetzung; man mußte daher mit der Möglichkeit rechnen, daß auch diese geringen, im Stickstoff verbliebenen Sauerstoffmengen durch die Entladung aktiviert würden, und tatsächlich konnte die Anwesenheit von Ozon in dem nachleuchtenden Gas bewiesen werden. In dem Reaktionsgefäß wurde ein mit Arnolds-Reagens — d. i. Tetramethyl-diaminodiphenylmethan in alkoholischer Lösung — getränktes Papier nach kurzer Zeit im strömenden, aktivierten Stickstoff gelb gefärbt; diese Gelbfärbung sollte eigentlich auf die Anwesenheit von Stickoxyden schließen lassen, aber schon Franz Fischer und H. Marx (18) zeigten, daß „Tetrabasen"-Papier im trockenen Zustand von Ozon gelb gefärbt werden kann. Erst ein Silberblechstreifen, der durch Abreiben mit Sandpapier für den Ozonnachweis bei Zimmertemperatur präpariert war (19), bewies durch deutliche Schwärzung überzeugend die Anwesenheit von Ozon.

Doch nicht eine Reaktion des Ozons mit dem aktiven Stickstoff, die nur zu spektroskopisch nachweisbaren Stickoxydmengen führt (20), sondern eine solche mit dem Quecksilber war hier unerwünscht. Quecksilber überzieht sich bekanntlich beim Schütteln in einer ozonhaltigen Atmosphäre mit einer Oxydhaut, die es befähigt, an der Glaswand haften zu können (19), und dieses so entstehende, zusätzliche Quecksilberoxyd war demnach die Ursache der in der Analyse zu hoch gefundenen Quecksilberwerte. Da ein Arbeiten bei Ausschluß von Sauerstoff nicht möglich war, mußte die Ozonbildung mit in Kauf genommen werden; es kam nur darauf an, das Ozon vor Erreichung des im Reaktionsgefäß befindlichen Quecksilbers zu zerstören. Das gelang mit Hilfe einer Schicht Natronkalk, die in den Weg des aktivierten Gases gebracht wurde

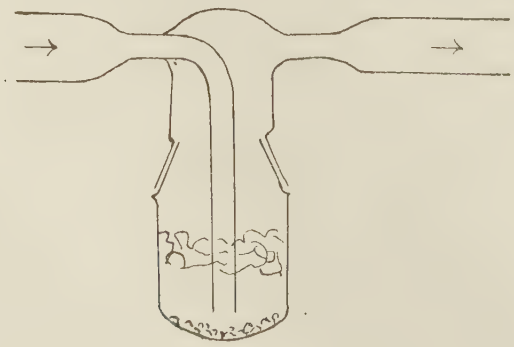

Abbildung 2.

und, wie ständige Kontrollen mit einem Silberblech bewiesen, alles entstandene Ozon unter Bildung von molekularem Sauerstoff zersetzte (21). Diese Reaktion ist anscheinend rein katalytischen Charakters, da irgendeine Veränderung des Natronkalkes nie beobachtet werden konnte. Es erwies sich als sehr wirksam, den Natronkalk in einem Gefäß von der in der Abbildung 2 angegebenen Form gleich hinter dem Entladungsrohr zur Anwendung zu bringen. Ein Wattebausch schützte vor Verstäubung.

Die Ergebnisse der nach Einschaltung der Natronkalkvorlage wiederholten Analysen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	ccm HCl	mg N	mg HgS	mg Hg (verdopp.)	% N
1.	3,59	0,50	14,5	25,0	1,96
2.	4,69	0,66	19,1	32,9	1,97
3.	3,13	0,44	11,0	19,0	2,26
4.	3,75	0,53	13,8	23,8	2,18
5.	4,17	0,58	15,5	26,7	2,13
6.	3,99	0,56	15,8	27,2	2,02
7.	12,15	1,70	43,1	74,3	2.24

Aus der letzten Kolumne errechnet sich ein Durchschnittswert von 2,11% N, der mit dem von der Theorie geforderten Stickstoffgehalt (2,27%) gut übereinstimmt. Damit darf die Bildung eines Mercuronitrids bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit kalt geschütteltem Quecksilber als erwiesen gelten. Es sei hervorgehoben, daß eine solche Verbindung noch nicht beschrieben war.

Zunächst interessierte nun, ob nicht ein Weg auffindbar wäre, die Ausbeute an Nitrid zu vergrößern, die nur etwa 0,7% betrug. Eine Durchführung der Reaktion bei höherer Temperatur versprach keinen Erfolg, da schon bei 50° C der Dampfdruck des Quecksilbers so groß wurde, daß es aus dem Reaktionsgefäß abdestillierte und sich in feinsten Tröpfchen in der ganzen Apparatur absetzte. Auch bei einer Kühlung durch ein Kältebad von —15° bis —19° C konnte keine merkliche Ausbeutesteigerung erzielt werden.

Da Versuche ergaben, daß auch gute Gummidichtungen den normalen Verlauf der sich bei vermindertem Druck abspielenden Reaktion nicht gefährdeten, konnten die allzu starren Glasrohrfedern vermieden und ein wesentlich lebhafteres Schütteln des Reaktionsgefäßes erreicht werden. Dadurch wurde die Oberfläche des

Quecksilbers besser erneuert, und die Ausbeute an Nitrid stieg fast auf den dreifachen Wert, nämlich 2%, berechnet auf das angewendete Quecksilber.

Methoden, auf chemischem Wege eine Isolierung des Nitrids zu erreichen, schlugen fehl; ebensowenig waren mechanische Trennungsversuche von Erfolg gekrönt, höchstens eine Anreicherung konnte erzielt werden. Ein eingehenderes Studium der Eigenschaften dieser neuen Verbindung war daher nicht möglich; auch ihre Eigenfarbe ist wegen der alles verdeckenden Dunkelfärbung durch feinverteiltes Quecksilber nicht angebbar. Erhitzte man das Reaktionsprodukt im Stickstoffstrom bei 2 mm Hg, so trat bei 95° bis 100° C eine ruhige Gasentwicklung (Stickstoff) ein, und reines Quecksilber blieb zurück. Irgendwelche Anzeichen, die auf einen ähnlichen, bei dem Mercurinitrid so sehr zur Vorsicht zwingenden explosiven Charakter der Substanz (16) hätten hindeuten können, wurden nie beobachtet. Das Mercuronitrid ist so beständig, daß die angegebenen Analysen ohne Schwierigkeit auszuführen waren.

Ob man nun dem Mercuronitrid die Formel Hg_3N zuschreiben oder ob man die bimolekulare Form $(Hg_3N)_2$ vorziehen muß, um der Anschauung Rechnung zu tragen, daß die sog. einwertigen Quecksilberverbindungen, bimolekular aufgefaßt, auch als Derivate des zweiwertigen Quecksilbers gelten können, das kann und soll hier nicht entschieden werden.

2. Die Reaktion mit Amalgamen.

Im Anschluß an die Aufklärung der Quecksilberreaktion wurden einige Amalgame mit aktivem Stickstoff behandelt und die Reaktionsprodukte studiert, wobei darauf hingewiesen sei, daß aktiver Stickstoff bisher nie mit Amalgamen in Reaktion gesetzt wurde. Zur Untersuchung gelangten nur solche Amalgame, die bei etwa 25° C flüssig waren.

Sämtliche Amalgame wurden durch direkte Synthese hergestellt, wobei zum Eintritt der Reaktion meist schwaches Erwärmen nötig war; durch anschließendes Steigern der Temperatur und fleißiges Umrühren wurde für eine gleichmäßige Zusammensetzung Sorge getragen. Auf diese Weise wurden ca. 1%ige Amalgame von Kalium, Natrium, Blei, Zinn, Zink und Cadmium hergestellt, wobei die reinsten Metalle des Handels als Ausgangsmaterial dienten, und dann unter lebhaftem Schütteln, das sich wie beim Quecksilber auch hier als notwendig erwies, mit aktivem Stickstoff behandelt.

Im allgemeinen konnte beobachtet werden, daß die Amalgame mit zunehmender Konzentration stärker geschüttelt werden mußten, um bei der damit parallel gehenden Zähigkeit eine nachweisbare Stickstoffaufnahme zu erzielen. Das völlige Auslöschen des aktiven Stickstoffs zeigte den quantitativen Verbrauch der Stickstoffatome an, solange durch das Schütteln genügend reaktionsfähige Oberfläche zu Gebote stand. Da bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit verdünnten Säuren immer Ammoniak gefunden wurde, durfte auf Nitridbildung geschlossen werden. Bei den Alkaliamalgamen fand die Zersetzung mitunter schon während der Reaktion mit dem aktiven Stickstoff statt, nämlich dann, wenn von der die Luftfeuchtigkeit nicht ausschließenden Darstellung her eine Oberflächenschicht von Alkalihydroxyd mit dem gebildeten Nitrid reagierte. In diesen Fällen gelang es aber immer, das — im Vakuum — entstehende Ammoniak in einer während der Reaktion in die Apparatur eingeschalteten Vorlage aufzufangen, in der sich mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen befanden (17).

Da nun bei einer Zersetzung — gleich welcher Art — das elektropositivere Metall jede Quecksilberverbindung reduzieren mußte, was durch einige Vorversuche bestätigt wurde, war eine Entscheidung, welches Metall der Legierung der Reaktionspartner des aktiven Stickstoffs wäre, auf dem Wege einer direkten Analyse nicht möglich; sie gelang aber auf Grund der Ergebnisse einiger Arbeiten über das Verhalten von Alkalimetallen und Stickstoff in elektrischen Entladungen. W. Moldenhauer und H. Möttig (22) konnten dabei die bevorzugte Bildung von Aziden feststellen, während H. Wattenberg (23), der diese Versuche auch außerhalb der Entladung vornahm, zeigte, daß primär Nitrid und dann nachträglich durch weitere Stickstoffaufnahme Azid gebildet würde.

Obwohl nun die Alkaliamalgame einer stundenlangen Einwirkung des aktiven Stickstoffs überlassen wurden, konnte doch nie die Bildung von Azid nachgewiesen werden, woraus man schließen durfte, daß bei niedrigprozentigen Amalgamen — wenn man dieses Ergebnis auch auf die Schwermetallamalgame übertragen darf — mit dem aktiven Stickstoff nur das Quecksilber reagierte. Bei diesen Dauerversuchen konnte die Ausbeute an Nitrid so weit gesteigert werden, daß bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren die Menge des Alkalimetalls nicht ausreichte, um das gesamte aus dem Nitrid entstandene Quecksilberoxyd zu reduzieren, so daß Quecksilbersulfid gefällt werden konnte; es war aber immer bedeutend weniger, als nach der gleichzeitig bestimmten Ammoniakmenge zu erwarten gewesen wäre.

Anders war das Verhalten von hochprozentigen Amalgamen, von denen nur ein 85%iges (Atom%) Natrium-Amalgam untersucht wurde, das einen Schmelzpunkt von 21,4° C besitzt und nach der von E. Vanstone angegebenen Vorschrift (24) leicht erhalten werden kann. Hier beteiligte sich auch das Natrium an der Reaktion, wie bei längerer Versuchsdauer durch Natriumazidbildung — neben Nitrid — bewiesen wurde. Zum Nachweis des Azids wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther übergossen und durch vorsichtiges Zutropfen von Alkohol das unverbrauchte Natrium in Äthylat übergeführt; erst dann wurde Wasser zugegeben und nach dem Abtrennen des Quecksilbers durch Filtration mit Ferrichlorid geprüft, worauf bei Anwesenheit von Azid die bekannte Rotfärbung auftrat (25).

Einer etwas eingehenderen Untersuchung wurden die Lithium-Amalgame unterzogen. Lithium ist bekanntlich befähigt, schon bei Zimmertemperatur mit molekularem Stickstoff reagieren zu können; die Einzelheiten dieser Reaktionsweise sind von W. Frankenburger (26) aufgeklärt worden. W. Moldenhauer und Möttig (22) hatten bei der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf kompaktes Lithium nur Nitrid erhalten, während das Verhalten der Lithium-Amalgame weder gegen molekularen noch gegen aktiven Stickstoff (Stickstoffatome) bisher untersucht war.

Die Versuche mit aktivem Stickstoff, für die wieder nur bei Zimmertemperatur flüssige Amalgame verwendet wurden, führten zu einer Nitridbildung, die aber nach den bei den übrigen Amalgamen gemachten Erfahrungen wohl dem Quecksilber zugeschrieben werden muß.

Die Lithiumamalgame, durch direkte Synthese in einer Kohlendioxydatmosphäre hergestellt, wurden dann in der bisher bei allen Versuchen benutzten Apparatur bei Atmosphärendurck unter Schütteln der Einwirkung von molekularem Stickstoff ausgesetzt; im Gegensatz zu allen anderen Amalgamen, die bei solcher Behandlung unverändert blieben, konnte eine Stickstoffaufnahme festgestellt werden, die man nur dem Lithium zuschreiben kann. Die Ausbeute an Lithiumnitrid stieg, wie man erwarten sollte, mit der Einwirkungsdauer und der Konzentration des Lithiums in den Amalgamen. Somit war bewiesen, daß Quecksilber — sogar in großem Überschuß — durch seine Gegenwart das Lithium nicht am Vereinigungsbestreben mit dem Stickstoff hindern kann.

Die Möglichkeit, aus Alkalimetallen flüssige Legierungen herstellen zu können, ließ es wünschenswert erscheinen, die beim Quecksilber und den Amalgamen gemachten Erfahrungen auf diese flüssigen Metall-Legierungen zu übertragen.

3. Die Reaktion mit Kalium-Natrium.

Schon sehr frühzeitig wurde die Aufnahme von Stickstoff durch Alkalimetalle im Entladungsrohr beobachtet (27—32). G. Gehlhoff und K. Rottgardt (33) stellten dann fest, daß die Vereinigung von Metall und Stickstoff im Glimmlicht nur in der Gasphase oberhalb 120° C verläuft. Fr. Fischer und Schröter (6) erhielten bei der elektrischen Zerstäubung von Kalium und Natrium während des Durchgangs eines Lichtbogens durch ein Gemisch von flüssigem Argon und Stickstoff nitridhaltige Produkte, die äußerst zersetzlich waren. R. J. Strutt (34) stellte bei der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf Natriumdampf Nitridbildung fest, während Moldenhauer (22) Azide erhielt, was von Wattenberg (23), wie erwähnt, bestätigt werden konnte.

Die Einwirkung von elektrisch angeregtem Stickstoff auf eine Kalium-Natrium-Legierung ist wohl zuerst von K. Mey (35) untersucht worden, der eine Nitridbildung unzweifelhaft nachwies. Versuche mit Stickstoffatomen außerhalb der Entladung waren aber bisher nicht gemacht worden.

Eine im Verhältnis 5:1 zusammengesetzte, flüssige Kalium-Natrium-Legierung wurde durch Zusammenpressen der Metalle (36) unter Xylol hergestellt und dann mit aktivem Stickstoff behandelt. Ein Schütteln der Legierung erwies sich als überflüssig *), da auch so das Nachleuchten quantitativ ausgelöscht wurde, wobei allmählich eine feste, z. T. grünschwarze Masse entstand, die demnach schon äußerlich die Nitridbildung anzeigte. Zum Azidnachweis wurde, wie bei den Amalgamen beschrieben, verfahren; dabei konnte die Bildung von Azid neben Nitrid sichergestellt werden. Es gelang aber nicht, eine völlige Azidbildung zu erreichen. Eine Trennung der Reaktionsprodukte war hier aus leicht zu übersehenden Gründen nicht möglich, aber man darf aus den Ergebnissen von Wattenberg schließen, daß Kalium als Azid- und Natrium als Nitridbildner sich betätigen.

4. Die Reaktion mit Gallium.

Der niedrige Schmelzpunkt des Galliums, 29,9° C, gab die Veranlassung dazu, das Verhalten dieses Metalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu prüfen. Als einzige Gallium-Stickstoff-Verbin-

*) Es wäre zu diskutieren, ob bei der Reaktion des aktiven Stickstoffs mit kaltem, geschütteltem Quecksilber neben der durch dauernde Freilegung frischer Oberfläche gegebenen Reaktionsfähigkeit des Quecksilbers nicht auch das Auftreten von elektrischen Ladungen oder diese begleitenden Lichterscheinungen, wie von im Vakuum bewegtem Quecksilber bekannt, eine Rolle spielen.

dung ist bisher ein Galliumnitrid GaN bekannt geworden, das erst kürzlich (1932) von Johnson, Parsons und Crew (37) durch Einwirkung von Ammoniak auf Galliummetall bei 900° bis 1000° C erhalten wurde. Die dunkelgraue, gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständige Verbindung wird nach ihrer Beschreibung nur von heißer konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge angegriffen; durch Wasserstoff wird das Nitrid selbst bei 900° C nicht reduziert, während Sauerstoff bei dieser Temperatur langsam Oxyd bildet. Noch bei 800° C vermag GaN unzersetzt zu sublimieren, ähnelt also in seiner Hitzebeständigkeit durchaus den Nitriden des Bors und Aluminiums. Verwunderlich ist allerdings bei dem sonst so ähnlichen Verhalten des Galliums und Aluminiums die Säure- und Alkalibeständigkeit des Galliumnitrids; besonders auffällig ist seine Passivität gegen Flußsäure.

Zu den folgenden Versuchen wurde metallisches Gallium der Vereinigten Chemischen Werke zu Leopoldshall-Staßfurt benutzt *). Es gelang in der Tat, Gallium, sobald es flüssig dem aktiven Stickstoff ausgesetzt wurde, zur Reaktion zu bringen, wobei in interessanter Analogie zu der Quecksilberreaktion sich kräftiges Schütteln als notwendig erwies. Bei diesen Untersuchungen wurde das Reaktionsgefäß immer mit Gummiverbindungen in die Apparatur eingesetzt und zum Schmelzen des Galliums auf etwa 40° C erwärmt.

Die bei den Quecksilber- und Galliumversuchen durch die Schüttelmethode gegebene Reaktionsfähigkeit erinnert an die bei der Umsetzung von Calcium mit Stickstoff gemachte Beobachtung, daß die zuerst sehr schnelle Reaktion zwischen der blanken Metalloberfläche und dem Stickstoff bald einer äußerst langsamen, durch eine dünne, wahrscheinlich amorphe Haut von Calciumnitrid gehemmten Einwirkung weicht, worauf dann wieder eine sehr schnelle Reaktion einsetzt, wenn die Nitridhaut eine gewisse Stärke erreicht hat und wahrscheinlich durch Kristallisation porös geworden ist (38). Zu der gleichen Auffassung gelangte Frankenburger bei der Bildung von Lithiumnitrid (26), ebenso Kohlschütter (39) beim Studium der Reaktionen zwischen Silber und Halogenen.

Für Quecksilber und Gallium ist aber charakteristisch, daß eine Umsetzung nur an der äußersten Metalloberfläche möglich ist, und wenn diese durch Zerreißen des darüberliegenden Reaktionsproduktes nicht mehr freigelegt werden kann, ist der aktive Stick-

*) Nach einer Analyse von Herrn W. Noddack hatte das Metall einen Reinheitsgrad von 99,88%.

stoff ohne Einwirkung. Während aber nun Quecksilber durch sein hohes spezifisches Gewicht das Zerschlagen der Nitridhaut beim Schütteln tatkräftig unterstützt, ist das bei dem spezifisch leichteren Gallium nicht in dem Maße der Fall, woraus sich die Notwendigkeit des stärkeren Schüttelns erklärt.

Die bei der Reaktion entstehende Gallium-Stickstoff-Verbindung wurde von verdünnten Säuren und Alkalien, ja sogar schon von Wasser unter Bildung von Ammoniak zersetzt; demnach lag ein Nitrid vor. Eine Isolierung dieses Nitrids war ebensowenig wie beim Quecksilber weder auf trockenem noch auf nassem Wege möglich. Zum Versuch einer quantitativen Bestimmung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zum Sieden erhitzt und das entstehende Ammoniak in der üblichen Weise titriert; das bei der Zersetzung sich bildende Galliumhydroxyd wurde nach verschiedenen Methoden vom überschüssigen Metall getrennt, wobei aber immer viel zu hohe Galliumwerte gefunden wurden. Während das Gallium in sauren und alkalischen Lösungen sich als blanke Metallkugel langsam auflöste, reines Wasser aber selbst beim Kochen ohne Einwirkung bleiben sollte, entstand bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes eine lockere, poröse Masse, die unter lebhafter Gasentwicklung meist auf der Oberfläche des Wassers schwamm. So war eine Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht möglich.

Da das Reaktionsprodukt aber schon von Wasser angegriffen wurde und sich auch beim vorsichtigen Erhitzen unter Atmosphärendruck von 150° C an unter Stickstoffentwicklung zersetzte, waren gerade die entgegengesetzten, dem GaN zugeschriebenen Eigenschaften festgestellt worden, wodurch wohl die Identität mit einem Nitrid dieser Zusammensetzung mindestens zweifelhaft erscheinen mußte. Aus dem beschriebenen, dem Quecksilber so ähnlichen Verhalten sollte man schließen können, daß es sich ebenfalls um ein Nitrid niedrigerer Wertigkeitsstufe handelte, zumal ja auch hier immer Metall im Überschuß vorhanden, also die Möglichkeit zur Bildung eines solchen Nitrids gegeben war (40).

Schließlich wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch noch das Verhalten von elementarem Phosphor gegen elektrisch aktivierten Stickstoff untersucht, da die hohe Reaktionsfähigkeit weißen Phosphors unter Umständen besonders im Hinblick auf die bei den Alkalimetallen gewonnenen Ergebnisse neue und interessante Resultate erwarten ließ.

5. Die Reaktion mit Phosphor.

Die Aufnahme von elektrischen Entladungen ausgesetztem Stickstoff durch Phosphor ist zuerst von W. Moldenhauer und H. Dörsam (41) genauer studiert worden. In ihrer Arbeit, in der sie auch die bis dahin bekannten Untersuchungen eingehend diskutieren, konnten sie bei der Einwirkung von Stickstoff von 20—500 mm Hg auf weißen Phosphor im Entladungsrohr die Bildung einer Phosphor-Stickstoff-Verbindung der einfachen Zusammensetzung PN wahrscheinlich machen. Da nun auch auf Grund der Ergebnisse einiger spektroskopischer (42, 43) und präparativchemischer (44, 45, 46) Arbeiten, die vom Phospham ausgingen, das Auftreten von PN behauptet wurde, wäre das Auffinden irgendeines Zusammenhanges mit dem von Stock und Grüneberg (47) aus Phosphorpentasulfid und Ammoniak gewonnenen Phosphorstickstoff P_3N_5 von Interesse gewesen. Es ist ferner erwähnenswert, daß gerade bei Untersuchungen an Phosphordampf eine nichtleuchtende und daher „dunkle Modifikation" genannte Form des aktiven Stickstoffs aufgefunden wurde (20, 48).

In einem dem bei den Versuchen mit Metallen benutzten ähnlichen Reaktionsgefäß wurde sorgfältig getrockneter, weißer Phosphor außerhalb der Entladung der Einwirkung von nachleuchtendem Stickstoff ausgesetzt. Zum Schutze der Pumpen genügte ein Ausfrieren mit flüssiger Luft nicht, wohl aber konnten alle Phosphorpartikelchen durch eine schwache, unkondensierte Entladung unter Bildung von rotem Phosphor quantitativ auf der Glaswand niedergeschlagen werden. Diese Entladung wurde von Außenbelegungen unterhalten, die von den Sekundärklemmen eines kleinen Induktoriums gespeist wurden. Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs wurde unter dem schon von Strutt (49) beschriebenen, blaugrünen Leuchten vollständig ausgelöscht, wobei hauptsächlich roter Phosphor entstand. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung überschüssigen weißen Phosphors mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dieser dann durch Alkohol verdrängt und schließlich durch Auswaschen mit etwas Wasser die Beseitigung des durch den notwendigen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs entstandenen Phosphorpentoxyds vorgenommen. Die Isolierung der äußerst widerstandsfähigen Phosphor-Stickstoff-Verbindung gelang nur durch eine Vakuumdestillation in einer Atmosphäre reinsten Stickstoffs (50) von 2 mm Hg bei etwa 450° C, wie sie ähnlich schon Moldenhauer (41) beschrieben hatte.

Damit nun kein Phosphordampf die Pumpen beschädigen konnte, wurde ein Gasreinigungsrohr auf der Grundlage des be-

kannten Cottrell-Verfahrens (51) entwickelt, das sich in der von der Abbildung 3 angegebenen Form sehr gut bewährte.

In ein mit Schliffen versehenes Glasrohr waren zwei durch Glasnasen (a) gehaltene Kupferbleche (b) eingesetzt; ein einwandfreier Kontakt dieser Bleche wurde durch je einen elastischen Kupferblechstreifen (c) erreicht; ein durch zwei in das Rohr eingeschmolzene, in der Mitte durchlochte Glasstäbe (e) zentrisch gehaltener Kupferdraht (d) wurde zwischen zwei federnde Backen

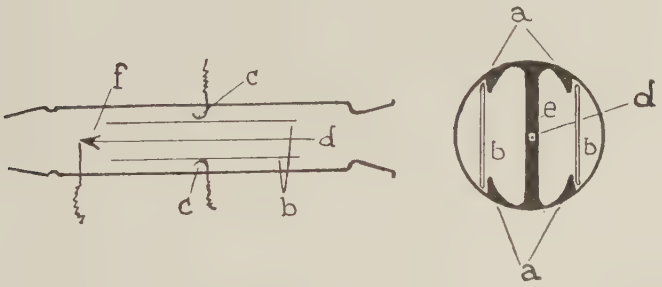

Abbildung 3.

aus Kupferblech (f) geschoben; die Bleche waren geerdet, der Kupferdraht lag am Minuspol einer mit Motor betriebenen Influenzmaschine. Bleche und Draht waren auswechselbar; Rohrdurchmesser 3 cm, Länge der Bleche 10 cm, Breite 2 cm, Drahtlänge 12 cm.

Der Rückstand, der nach fünfstündiger Destillation als unscheinbarer Rest übrig blieb, hatte eine graubraune Farbe und erwies sich als stickstoff- und phosphorhaltig. Da aber die Ausbeute an Phosphorstickstoffsubstanz bei diesem äußerst mühseligen Verfahren nur gering war, wurde vorläufig auf eine chemisch-analytische Untersuchung verzichtet. Unter freundlicher Mithilfe des Herrn Dr. M. A. Bredig*) wurden einige Debye-Scherrer-Aufnahmen des Reaktionsproduktes hergestellt und mit Aufnahmen von Phosphorstickstoffpräparaten verglichen, die nach dem bekannten Verfahren von Stock und Grüneberg (47) gewonnen waren. Es zeigte sich zunächst, daß dieser Phosphorstickstoff, dessen Zusammensetzung als P_3N_5 sichergestellt ist, deutlich kristalline Struktur besitzt (Abb. 4); zu einer Auswertung erwies sich aber

*) Vom wiss. Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke.

die Lage der erhaltenen Interferenzen leider als zu kompliziert. Dagegen konnte auf Grund der Röntgenaufnahmen wahrscheinlich gemacht werden, daß die beim Erhitzen auf über 850° C auftretende Rotfärbung des P_3N_5 nicht, wie H. Grüneberg (52) vermutete, auf eine Änderung im molekularen Bau zurückgeführt werden kann,

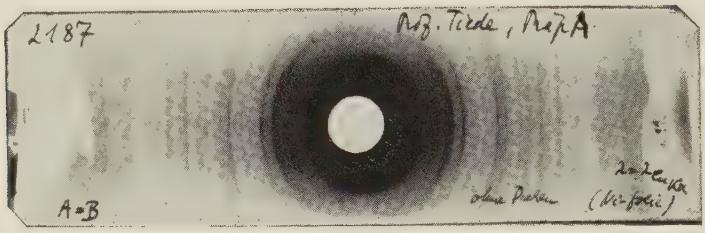

Abbildung 4.

da die Röntgenaufnahmen der bei 800° C und bei 900° C hergestellten Präparate identisch waren; auch ein geringer Schwefelgehalt beeinflußte die Aufnahmen offenbar nicht.

Schließlich wurde noch die an den käuflichen Phosphorstickstoff-Präparaten auftretende lebhafte Phosphoreszenz untersucht. Solche P_3N_5-Präparate leuchten nach dem Bestrahlen mit ungefiltertem Eisenbogenlicht in gelbgrüner Farbe nach. Es konnte dank der im Tiedeschen Laboratorium auf diesem Gebiet gewonnenen Erfahrung bald festgestellt werden, daß die beobachtete Lumineszenzerscheinung auf dem Phosphorstickstoff beigemengtes Phosphorpentoxyd zurückzuführen war. Die Leuchtfähigkeit von Phosphorpentoxyd ist bekannt und von Ebert und Hoffmann (53) beschrieben worden.

III. Zusammenfassung und Schluß.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion des mittels einer kondensierten Entladung aktivierten Stickstoffs mit kalt geschütteltem Quecksilber studiert und die Bildung eines Mercuro-Nitrids von der Zusammensetzung Hg_3N festgestellt.

Von bei Zimmertemperatur flüssigen Amalgamen wurde der aktive Stickstoff in gleicher Weise aufgenommen; nur war bei niedrigem Prozentgehalt das Quecksilber der einzige Reaktionspartner, während bei höherem Gehalt das elektropositivere Metall sich ebenfalls an der Reaktion beteiligte, wie am Natriumamalgam durch Azidbildung gezeigt wurde.

Schon durch molekularen Stickstoff war beim Lithiumamalgam eine Nitridbildung des Lithiums zu erreichen.

Bei der flüssigen Kalium-Natrium-Legierung wurden die von Moldenhauer und Wattenberg erzielten Ergebnisse an Alkalimetallen bestätigt.

Metallisches Gallium verhält sich in bezug auf die Reaktionsweise mit aktivem Stickstoff in flüssigem Zustand dem Quecksilber täuschend ähnlich; auch hier bildet sich ein bisher nicht beschriebenes Nitrid wahrscheinlich niedriger Wertigkeitsstufe.

Die Phosphoreszenz der Phosphorstickstoff-Handelspräparate konnte auf ihren Gehalt an Phosphorpentoxyd zurückgeführt und die kristalline Struktur der Verbindung P_3N_5 an Hand von Röntgenaufnahmen bewiesen werden.

Das Arbeiten mit aktivem Stickstoff besitzt weder für den präparativ arbeitenden Chemiker noch für den Techniker bisher ein besonderes Interesse; dieses Gebiet wird wohl zunächst noch Domäne des Physikers bleiben, der hier ein reichhaltiges Feld zum Studium von angeregten Atomen und Molekülen für spektroskopische und atomtheoretische Untersuchungen findet.

Ganz anders liegen ja die Verhältnisse beim aktiven Wasserstoff (54), bei dem sich viel größere, fast 100%ige Ausbeuten erzielen lassen. Während man beim Stickstoff bisher allein auf die elektrische Anregung angewiesen ist, sind für die Aktivierung des Wasserstoffs mehrere Wege gangbar. Cario und Franck (55) aktivierten den Wasserstoff durch Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberlampe bei Gegenwart von Quecksilber, und ihr Ver-

fahren hat den Vorteil der Anwendbarkeit bei großen Drucken. Die von J. Stark (11) gefundene und von R. W. Wood (56) und K. F. Bonhoeffer (54) ausgebaute Methode, sich bei der Darstellung von Wasserstoffatomen einer Glimmentladung zu bedienen, ist von Nagel und Tiedemann (57) schon für die Hydrierung organischer Substanzen benutzt worden. Schließlich ist noch das Langmuir zu verdankende Verfahren, mittels eines elektrisch zum Glühen gebrachten Wolframdrahtes das Wasserstoffmolekül zu spalten, erwähnenswert, da es von ihm auf Grund theoretischer Überlegungen zu einer Spaltung im Lichtbogen ausgebaut wurde, was dann zur Konstruktion eines zur Schweißung im atomaren Wasserstoff-Lichtbogen dienenden Apparates führte (58, 59, 60). Auch dieses Verfahren ist in seiner ursprünglichen Form bei der Hydrierung organischer Substanzen mit atomarem Wasserstoff von Kroepelin und Vogel (61) erfolgreich benutzt worden.

Während demnach der aktive Wasserstoff sogar schon technischen Anwendungen zugeführt werden konnte, sind beim aktiven Stickstoff noch nicht einmal Ansätze dazu vorhanden, und diese werden sich wohl auch nicht früher einstellen, als bis es einmal gelingen wird, das Stickstoffmolekül auf einem anderen als elektrischen Wege in die Atome zu zerlegen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. E. Tiede im Chemischen Institut der Universität Berlin vom November 1933 bis zum März 1935 ausgeführt.

Für die Anregung zu dieser Experimentalarbeit und für die dauernde freundliche Unterstützung im Verlauf derselben bin ich Herrn Professor Dr. E. Tiede zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

IV. Literaturverzeichnis.

1. E. Tiede und E. Domcke, Ber. 47, 420 [1914].
2. E. Tiede und H. Tanneberger, Zur Kenntnis des aktiven Stickstoffs und seiner lumineszenzerregenden Eigenschaften; Diss. Tanneberger, Univ. Berlin 1923.
3. E. Tiede und H. Chomse, Ber. 63, 1839 [1930].
4. E. Tiede und E. Hey, Ber. 66, 85 [1933].
5. R. Threlfall, Phil. Mag. (5) 35, 1 [1893].
6. Fr. Fischer und F. Schröter, Ber. 43, 1465 [1910].
7. R. J. Strutt (Lord Rayleigh), Proc. Roy. Soc. A 88, 542 [1913].
8. — ebenda A 91, 303 [1915].
9. J. de Kowalski, C. r. 158, 625 [1914].
10. J. Okubo und H. Hamada, Phil. Mag. (7) 5, 377 [1928].
11. J. Stark, Phys. Ztschr. 14, 498 [1913].
12. A. E. Ruark und Mitarbeiter, J. opt. Soc. Am. 14, 26 [1927].
13. M. Pawlow, Sprawozdania Prace Polsk. Towarzystwo fiz. 3, 101 [1927].
14. Cz. Reczyuski, C. r. Soc. Polon. Phys. 3, 18 [1925].
15. B. Skorobohatyj, Acta Phys. Polonica 1, 419 [1932].
16. E. C. Franklin, Z. anorg. allg. Ch. 46, 18 [1905].
17. H. Chomse, Zur Kenntnis der chemischen Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs; Diss. Univ. Berlin 1930.
18. Fr. Fischer und H. Marx, Ber. 39, 2555 [1906].
19. W. Manchot und W. Kampschulte, Ber. 40, 2891 [1907].
20. H. O. Kneser, Ergeb. exakt. Naturw. VIII, 229 [1929].
21. St. Jahn, Z. anorg. allg. Ch. 60, 340 [1908]
22. W. Moldenhauer und H. Möttig, Ber. 62, 1954 [1929].
23. H. Wattenberg, Ber. 63, 1667 [1930].
24. E. Vanstone, Chem. N. 103, 209 [1911].
25. Th. Curtius und J. Rissom, J. pr. Chem. 58, 261 [1898].
26. W. Frankenburger, Z. Elek. 32, 481 [1926].
27. A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 20, 484 [1872].
28. — Phil. Mag. (4) 44, 537 [1872].
29. — Pogg. Ann. 147, 106 [1872].
30. G. Salet, C. r. 82, 223 [1876].
31. — Pogg. Ann. 158, 331 [1876].
32. L. Zehnder, Wied. Ann. 52, 56 [1894].
33. G. Gehlhoff und K. Rottgardt, Vhdlg. phys. Ges. (2) 12, 492 [1910].

34. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A 85, 222 [1911].
35. K. Mey, Über das Kathodengefälle der Alkalimetalle; Diss. Univ. Berlin 1902.
36. W. Hallock, Chem. N. 63, 17 [1891].
37. W. C. Johnson, J. B. Parsons und M. C. Crew, Journ. phys. Chem. 36, 2651 [1932].
38. A. v. Antropoff und E. Germann, Zur Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff; Diss. Germann, Bonn 1928.
39. V. Kohlschütter und E. Krähenbühl, Z. Elek. 29, 570 [1923].
40. L. de Boisbaudran, C. r. 93, 294 [1881].
41. W. Moldenhauer und H. Dörsam, Ber. 59, 926 [1926].
42. J. Curry, L. und G. Herzberg, Z. Phys. 86, 348 [1933].
43. P. N. Gosh und A. C. Datta, Z. Phys. 87, 500 [1934].
44. P. Renaud, Bull. Soc. chim. France (4) 53, 692 [1933].
45. H. Moureu und P. Rocquet, C. r. 197, 1643 [1933].
46. — ebenda 198, 1691 [1934].
47. A. Stock und H. Grüneberg, Ber. 40, 2573 [1907].
48. H. O. Kneser, Vhdlg. phys. Ges. (3) 10, 50 [1929].
49. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A 85, 219 [1911].
50. E. Tiede, Ber. 49, 1742 [1916].
51. F. G. Cottrell, Journ. of Industr. and Engeneer. Chem. 3, 542 [1911].
52. H. Grüneberg, Der Phosphorstickstoff P_3N_5; Diss. Univ. Berlin 1907.
53. H. Ebert und B. Hoffmann, Z. phys. Chem. 34, 80 [1900].
54. K. F. Bonhoeffer, Ergebn. exakt. Naturwiss. VI, 201 [1927].
55. G. Cario und J. Franck, Z. Phys. 11, 161 [1922].
56. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 42, 729 [1921].
57. W. Nagel und E. Tiedemann, Veröffentlichungen a. d. Siemenskonzern VIII 2, 187 [1929].
58. J. Langmuir, Transact. electrochem. Soc. 34, 1310 [1913].
59. — Gen. electr. Review 29, 153 [1926].
60. — und R. A. Weinman, ebenda 29, 159 [1926].
61. H. Kroepelin und E. Vogel, Naturwiss. 20, 821 [1932]. D.R.P. 607 115 (12. 10. 1932).

V. Anhang.

Fortsetzung der Zusammenstellung *) der über den aktiven Stickstoff veröffentlichten Arbeiten, berücksichtigt bis 1. 4. 35 (Stand d. Centralbl.).

173. W. A. Bone, Aktiver Stickstoff und Stickoxyde; A. P. 1 639 584 (19. 2. 24.); C. 32, I, 3332.

174. G. Cario, Das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs; Z. Phys. 89, 523 [1934].

175. F. Cavalloni, Anregungsfunktion des Stickstoffnachleuchtens; Z. Phys. 90, 342 [1934].

176. B. D. Chhabra und H. R. Luthra, Über eine Prüfung der verschiedenen Theorien des aktiven Stickstoffs; J. Indian. chem. Soc. 9, 21 [1932].

177. H. Copaux, Aktiver Stickstoff und Wasserstoff und die zwei Arten des Wasserstoffs; Chim. et Ind. 23, 39 T (267) [1930].

178. — Der aktive Stickstoff und aktive Wasserstoff; Monit. Produits chim. 15, Nr. 166, 3 [1933].

179. J. K. Dixon und W. Steiner, Über die Reaktion von Ammoniak mit aktivem Stickstoff und die Existenzfähigkeit der freien Radikale NH und OH; Z. phys. Chem. B 17, 327 [1932].

180. A. Elliot, Bestimmung des Isotopenverhältnisses durch Intensitätsmessungen im Bormonoxyd-Spektrum; Z. Phys. 67, 78 [1931].

181. I. E. Elzin, Das Nachleuchten des Stickstoffs als Methode zur Kontrolle des zur Füllung von Glühlampen verwandten Gases; Z. Phys. 82, 620 [1933].

182. R. H. Ewart und W. H. Rodebush, Einige chemische Reaktionen mit aktivem Stickstoff; J. amer. chem. Soc. 56, 97 [1934].

183. H. Gehlen, Die Einwirkung elektrischer Entladungen auf gasförmige Elemente und Verbindungen; Angew. Chem. 44, 30 [1931].

184. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 4, Stickstoff, 8. Auflage, S. 257—282: Der aktive Stickstoff.

185. H. Hamada, Über die Eigenschaften der durch den aktiven Stickstoff angeregten Metallspektren; Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) 21, 554 [1932].

186. G. Herzberg und H. Sponer, Über die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls; Z. phys. Chem. B 26, 1 [1934].

187. H. A. Jones und A. C. Grubb, Neue Erscheinungen beim Nachleuchten von Stickstoff; Nature 134, 140 [1934].

188. Jos. Kaplan, Aktiver Stickstoff; Phys. Rev. (2) 39, 860 [1932].

189. — Das Licht des Nachthimmels und aktiver Stickstoff; Nature 132, 1002 [1933].

---

*) Diss. H. Chomse, Berlin 1930, und Diss. E. Hey, Berlin 1933.

190. — Ein ungewöhnliches Stickstoff-Entladungsrohr; Phys. Rev. (2) 44, 783 [1933].
191. — Aktiver Stickstoff; ebenda (2) 45, 138 [1934].
192. — Aktiver Stickstoff und das Nordlichtspektrum; ebenda (2) 45, 671 [1934].
193. — Aktiver Stickstoff und das Nordlichtspektrum; Nature 133, 331 [1934].
194. — Metastabile Stickstoffmoleküle; ebenda 134, 289 [1934].
195. B. C. Mukherji, Durch Hochfrequenzentladung erregte Bandenspektren des Stickstoffs; Z. Phys. 64, 698 [1930].
196. J. Okubo und H. Hamada, Über die Änderung der Intensitätsverteilung im Bandenspektrum des Stickstoffs; Astrphysic. J. 77, 130 [1930].
197. — Über die Natur des aktiven Stickstoffs; Phys. Rev. (2) 42, 795 [1933].
198. — Über die Natur der nichtleuchtenden Modifikation des aktiven Stickstoffs; Phil. Mag. J. Sci. (7) 15, 103 [1933].
199. — Über den Einfluß träger Gase auf das Spektrum des Nachleuchtens von Stickstoff; Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) 23, 281 [1934].
200. — Über die Aktivierung von Stickstoff durch Elektronenströme; ebenda (1) 23, 289 [1934].
201. M. Prettre, Der Einfluß des aktiven Stickstoffs auf Oxydationsreaktionen; C. r. 197, 328 [1933].
202. J. K. Robertson, Das Luftnachleuchten und der aktive Stickstoff; Canad. J. Res. 7, 444 [1932].
203. W. C. Schumb und H. Hunt, Chemische Reaktionen in der elektrodenlosen Entladung (Magnesium); J. phys. Chem. 34, 1919 [1930].
204. B. L. Snavely und L. A. Turner, Aktivierung von Stickstoff-Quecksilber-Mischungen durch das Licht eines Quarzquecksilberbogens; Phys. Rev. (2) 37, 1684 [1931].
205. J. W. T. Spinks, Über ein ultraviolettes Bandensystem von AsN; Z. Phys. 88, 511 [1934].
206. E. Tiede und E. Hey, Über aktiven Stickstoff und Ammoniakbildung im Glimmstrom in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial unter Berücksichtigung katalytischer Probleme; Ber. 66, 85 [1933].
207. H. Thoma, C. Heer, W. Weizel, W. Finkelnburg, Die stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck, eine neue Entladungsform; Z. techn. Phys. 13, 468 [1932].
208. L. Vegard, Beziehungen zu den Elektronenzuständen und dem Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs; Z. Phys. 75, 53 [1932].
209. W. Weizel und H. Fischer, Die Anregungsenergie des metastabilen Stickstoffs; Z. Phys. 89, 283 [1934].

Lebenslauf.

Am 11. November 1912 wurde ich, Hans-Georg Martin Knoblauch, als Sohn des jetzigen Konrektors a. D. Adolf Knoblauch und seiner Ehefrau Marie geb. Westphal in Berlin geboren. Ich besitze die deutsche Reichszugehörigkeit, bin arischer Abstammung und katholischer Konfession.

Von Ostern 1919 ab besuchte ich die 115. Volksschule, darauf ein Jahr die Vorbereitungsklasse für Sexta in der 251. Gemeindeschule in Berlin. Anschließend war ich neun Jahre lang Schüler des Andreas-Realgymnasiums zu Berlin, das ich zu Ostern 1931 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1931 wurde ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert und studierte dort Chemie. Im Wintersemester 1932/33 und im Wintersemester 1933/34 bestand ich den ersten und zweiten Teil des Verbandsexamens für Chemiker. Im Wintersemester 1933/34 begann ich meine Doktorarbeit bei Herrn Professor Dr. E. Tiede, die ich im März 1935 abschließen konnte.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bergmann, Bodenstein, Dessoir, Gehrcke, Günther, Hahn, Harteck, Köhler, Koppel, M. Krause, W. Lange, v. Laue, Leuchs, Nernst, Orthmann, Rieffert, Schlenk, Spranger, Tiede, Thilo, Traube, Westphal, Wolf.

Ihnen allen, besonders aber Herrn Professor Dr. E. Tiede, bei dem ich meine Doktorarbeit anfertigte, bin ich zu bleibendem Dank verpflichtet.